

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-151551

(43)Date of publication of application : 23.05.2003

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

C01B 31/04

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 2001-349591

(71)Applicant : NIPPON CARBON CO LTD

(22)Date of filing : 15.11.2001

(72)Inventor : HIRATA KEIICHI  
MOTOKAWA KENICHI  
WAKAYAMA MINORU

## (54) MANUFACTURING METHOD OF NEGATIVE-ELECTRODE MATERIAL FOR HIGH EFFICIENT SECONDARY LITHIUM-ION BATTERY

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a highly efficient negative-electrode material for secondary lithium-ion batteries, which has a large capacity, has a small electric discharging loss, also can fill up a lot of negative-electrode material in the battery in large volume density, and further can carry out quick charging.

SOLUTION: It is the manufacturing method of the negative-electrode material for the secondary lithium-ion batteries, in which what is obtained by heat- treating coal system pitch that has free carbon of 1.0% or less, so that the amount of mesophase may become 95% or more, and a volatilized part may become 5% or less, into fine powder by grinding, classifying and adjusting a particle size is graphitized by baking after covering with the optically isotropic coal system pitch.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.04.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-151551  
(P2003-151551A)

(43) 公開日 平成15年5月23日 (2003.5.23)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
H 0 1 M 4/58	1 0 1	H 0 1 M 4/58	4 G 0 4 6
C 0 1 B 31/04		C 0 1 B 31/04	1 0 1 Z 5 H 0 2 9
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	D 5 H 0 5 0
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2001-349591 (P2001-349591)

(22) 出願日 平成13年11月15日 (2001. 11. 15)

(71) 出願人 000228338  
日本カーボン株式会社  
東京都中央区八丁堀2丁目6番1号  
(72) 発明者 平田恵一  
滋賀県近江八幡市桜宮町210-1  
(72) 発明者 本川健一  
滋賀県近江八幡市桜宮町210-1  
(72) 発明者 若山 実  
滋賀県近江八幡市鷹飼町南4-2-2

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高性能リチウムイオン二次電池用負極材の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高容量であるとともに、放電ロスが少なく、さらに高かさ密度で電池内に多量の負極材を充填することができ、急速充電も可能な高性能のリチウムイオン二次電池用負極材を提供する。

【課題解決の手段】 フリーカーボンを1.0%以下の石炭系ピッチをメソフェーズ量が95%以上、揮発分が5%以下になるよう熱処理して得た熱処理物を粉碎・分級し粒度を調節して微粉末とした後、光学的に等方性の石炭系ピッチを被覆して、焼成し、黒鉛化することを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極材の製造方法。

(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 フリーカーボン量が1.0%以下の石炭系ピッチをメソフェーズ量が95%以上、揮発分が5%以下になるよう熱処理して得た熱処理物を粉碎、分級し粒度を調節して微粉末とした後、光学的に等方性の石炭系ピッチを被覆して、焼成し、黒鉛化することを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極材の製造方法。

【請求項2】 請求項1において微粉末に対する、光学的に等方性の石炭系ピッチの被覆の割合が5~30%であるリチウムイオン二次電池用負極材の製造方法。

【請求項3】 請求項1において焼成における500℃以下の昇温速度を10℃/hr以下としたリチウムイオン二次電池用負極材の製造方法。

【請求項4】 請求項1において、微粉末に対する、光学的に等方性の石炭系ピッチの被覆の割合が5~30%であり、焼成における500℃以下の昇温速度を10℃/hr以下としたリチウムイオン二次電池用負極材の製造方法。

【請求項5】 請求項1~4記載のいずれかの製造方法により得られたリチウムイオン二次電池用負極材を用いたリチウムイオン二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】本発明は、リチウムイオン二次電池用負極材の製造方法に関し、より詳しくは石炭系ピッチを熱処理し、粉碎・分級、不融化、焼成、黒鉛化して得られる高容量で容量ロスが少ない負極材の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、リチウムイオン二次電池はハイパワー、高容量の二次電池として携帯電話、パソコン等の可搬型機器類に多く使用され、今後も需要がさらに高まると予想されている。

【0003】このような可搬型機器類の小型化への流れを受けて、リチウム二次電池も小型化、軽量化への要請が強まっている。

【0004】そのため、リチウム二次電池を構成するパーツや材料も高性能化の動きが活発になっており、中でも負極材は電池の性能を左右するものとしてその重要性が高まっている。

【0005】この負極材としてカーボン系材料が注目されている。カーボン系負極材にはまず放電容量が高容量であることが要求されるが、それに加えて容量ロスの低減も重要で、また電池内に多量の負極材を充填できるようにするため高かさ密度であること、急速充電が可能であることも望まれている。

【0006】このようなカーボン系負極材の原料としては石炭系ピッチを用いることが多い。

【0007】本発明者は高容量の負極材を得るために、石炭系ピッチの中に含まれるフリーカーボンを除去する必要があることを見出した。即ち、フリーカーボンは熱

処理により生成するメソフェーズの生長を阻害し、放電容量の低下をもたらすため、除去することが必要である。また熱処理によりメソフェーズを生成し、多量のメソフェーズ分を含むピッチを用いると、最終的に得られる負極材は結晶性が非常に高くなり、高容量のものが得られる。

【0008】しかし、かかる高結晶性の負極材は、負極材表面にカーボン結晶化の分子配向に伴う筋（すじ）が明確に出現し、容量ロスの大きな原因となる。

10 【0009】従って、上記のようなメソフェーズが多量に生成し、高結晶化した負極材は高容量ではあるが、容量ロスも大きく、そのまま電池に使用するには問題がある。そこで高容量であると同時に、容量ロスを効果的に低減させた負極材の開発が望まれている。

【0010】

【発明の課題】上記のようなリチウム二次電池負極材の高性能化への要求に応えるために、本発明者は高容量であるとともに、容量ロスが少なく、さらに、高かさ密度で電池内に多量に負極材を充填でき、急速充放電も可能な高性能のリチウム二次電池負極材を提供する。

【0011】

【課題解決の手段】上記のような課題を解決するために、本発明者が提案するのは、フリーカーボン量を1.0%以下とした石炭系ピッチをメソフェーズ量が95%以上、揮発分が5%以下となるように熱処理して得られた熱処理物を粉碎・分級し、粒度を調整して微粉末とした後、光学的に等方性の石炭系ピッチを被覆して、焼成し黒鉛化することを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極材の製造方法である。

30 【0012】本発明者は、原料の石炭系ピッチを粉碎・分級、不融化、焼成、黒鉛化しカーボン系負極材を得るプロセスを鋭意検討した結果、次の①~④に着眼することにより、高容量であると同時に容量ロスを低減させた負極材が得られることを見出し本発明を完成した。

①石炭系ピッチ中のフリーカーボンを除去すること。

②石炭系ピッチを熱処理して、メソフェーズ量を95%以上、且つ、揮発分を5%以下に調整すること。

③石炭系ピッチの熱処理物に対してピッチを5~30%の割合で被覆すること。

40 ④ピッチ被覆した後の焼成工程の昇温速度を低く設定すること。

【0013】①、②は負極材の放電容量を高容量とするために、また③は容量ロスの低減のために行うもので、いずれも優れた効果がある。また④は、焼成工程における微粉末間の融着を抑制する。これら①~④が相俟って優れた負極材が得られる。

【0014】以下に本発明の構成要件について、さらに詳細に説明する。まず原料ピッチは石炭系ピッチを使用することが好ましい。石油系ピッチを使用すると、負極材の形状が針状になり易く好ましくない。

【0015】このピッチはフリーカーボンを除去することが必要である。フリーカーボンはピッチの熱処理によるメソフェーズの生成、生長を阻害する作用をもたらすので、最終的に得られる負極材の高結晶化を妨げ、容量を低下させる。そこで本発明においては、ピッチのフリーカーボン量を1.0%以下とする。1.0%を超えると放電容量が低下し、好ましくない。フリーカーボンの除去方法は限定されないが、溶剤抽出や、ピッチの原料であるタールの遠心分離等の方法が適当である。

【0016】次に上記のフリーカーボンを除去したピッチを、不活性雰囲気中、400～600℃で熱処理をする。

【0017】この熱処理により得られる熱処理物は、メソフェーズ量が95%以上、且つ揮発分が5%以下になるように、処理時間を調整する。メソフェーズ量が95%未満では負極材の電池容量が低下し、揮発分が5%を超えると、後の焼成工程における微粒子間の融着の原因となり、いずれも好ましくない。

【0018】上記の熱処理物を粉碎・分級し、粒度を調整して微粉末とする。粒度は、通常50μm以下とする。

【0019】粒度調整した後、光学的に等方性の石炭系ピッチを被覆する。このピッチの被覆は、負極材の高結晶化に伴い表面に生じる筋(すじ)に起因する容量ロスを抑制するために行うもので、これにより容量ロスを効果的に低減できる。

【0020】石炭系ピッチの被覆の割合は5～30%とする。5%未満であると効果が低く、最終製品の容量ロスが増加し、効率が悪くなり、また30%を超えると最終製品の放電容量が増加し、いずれも好ましくない。

【0021】被覆する光学的に等方性のピッチの種類は特に限定されるものでなく、通常の軟化点80～120℃の石炭系ピッチが使用できる。ピッチの被覆方法も特に限定されず、通常は加熱ニード等を使用できる。

【0022】ピッチ被覆の後、不活性ガス雰囲気中または、還元性ガス雰囲気中で焼成し、揮発分を除去する。焼成の温度は特に限定されず、通常600℃以上で十分であるが、500℃以下における昇温速度は、緩やかに設定し、10℃/hr以下とすることが好ましい。10℃/hrを超えると、焼成時に微粉末間の融着が発生し易く、良好な負極材を得ることができなくなる。

【0023】最終的に不活性ガスまたは還元性ガス雰囲気中で黒鉛化することにより本発明のリチウム二次電池負極材を得る。黒鉛化の温度は、2800℃以上とする。2800℃未満では、放電容量が低下し好ましくない。以上のようにして本発明の製造方法によるリチウムイオン二次電池用負極材が得られる。

【0024】

【発明の効果】上記のように本発明の製造方法により得られたリチウムイオン二次電池用負極材は、高容量であ

るとともに、容量ロスが少ない。また、かさ密度が高く、電池内に多量の負極材を充填することができる。さらに急速充電性があり、ハンドリング性も良好である。本発明の製造方法により得られたリチウムイオン二次電池用負極材は、優れた高性能の材料で、今後も需要が高まると予想される、可搬型機器類のパーツ、材料として有用なものである。

【0025】

【実施例および比較例】

【実施例1】市販の石炭系ピッチ(商品名:MPM-100 フリーカーボン量:5.5%)に5倍量のキノリンを加え、80℃で加熱し、濾過した後、減圧蒸留でキノリンを除去し、フリーカーボンを除去したピッチを得た。このピッチのフリーカーボン量は0.3%であった。上記のように調整したフリーカーボン除去ピッチを窒素ガス雰囲気中、500℃で30時間熱処理し、メソフェーズ量100%、揮発分4.0%の熱処理物を得た。これを平均粒径25μmに微粉砕して、微粉末とした。次にこの微粉末10重量部に対して石炭系ピッチ(MPM-100)を1重量部加え、これらを200℃に予熱した加熱ニードに投入して、30分間混合して、微粉末にピッチを被覆した。

【0026】次に窒素ガス雰囲気中、1000℃で焼成した。この時、焼成における昇温速度は500℃以下を5℃/時間、500℃超では50℃/時間とした。

【0027】最終的にアチソン式黒鉛化炉を使用して黒鉛化して本発明のリチウム2次電池用黒鉛粉末を得た。

【0028】次に得られた黒鉛粉末を用いて以下のように電池を作成し、電池特性を評価した。本来、黒鉛粉末は負極として用いるが、本発明では対極にリチウム金属を使用したため、正極で電池の特性を評価した。電極の製造は黒鉛粉末100重量部とスチレンブタジエンラバー2重量部、カルボキシメチルセルロース1重量部に水を添加してペースト化した後、ドクターブレードを用いて銅箔上に塗布し、乾燥させた。乾燥後、これを1cm<sup>2</sup>の面積になるように円形に打ち抜き、更に1ton/cm<sup>2</sup>の圧力でプレスし、電極を調整した。対極及び参照極としてリチウム金属を使用し、電解液として1MLiClO<sub>4</sub>/EC:DEC(体積比1:1)を用いて三極式ビーカーセルを組み立てた。

【0029】充電は0.5mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で定電流充電後、10mVで定電圧充電に切り替え、0.01mAで終止した。また、放電は、0.5mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で定電流放電1.5Vまで行った。測定温度は30℃である。測定結果は放電容量が355mAh/g、容量ロスは23mAh/gであった。

【0030】

【比較例1】実施例1におけるフリーカーボン除去を行わないこと以外はすべて実施例1と同様にしてリチウム二次電池用黒鉛粉末を得た。尚、熱処理物のメソフェー

(4)

□  
 量は98%、揮発分は3.5%であった。実施例1と同様にして電池特性を測定した結果、放電容量は315mAh/g、容量ロスは24mAh/gであった。

## 【0031】

【比較例2】実施例1における熱処理条件を500℃で20時間とする以外はすべて実施例1と同様に処理してリチウム二次電池用黒鉛粉末を得た。この時、熱処理物のメソフェーズ量は90%、揮発分は4.8%であった。実施例1と同様にして電池特性を測定した結果、放電容量は340mAh/g、容量ロスは22mAh/gであった。

## 【0032】

【比較例3】実施例1における熱処理条件を500℃で15時間とする以外は実施例1と同様にして熱処理物を得た。これを実施例1と同様に粉碎し、微粉末とした後、ピッチを被覆し、焼成した。しかし得られた焼成品は融着しており、負極材用の粉末を得ることができなかった。

## 【0033】

【比較例4】実施例1における石炭系ピッチMPM-100の被覆量を2重量部とする以外は実施例1と同様な方法でリチウム二次電池負極用黒鉛粉末を得た。実施例と同様の方法で電池特性を測定した結果、放電容量は350mAh/g、容量ロスは49mAh/gであった。

## 【0034】

【比較例5】実施例1における石炭系ピッチMPM-100の被覆量を40重量部とする以外は実施例1と同様にしてリチウム二次電池負極用黒鉛粉末を得た。実施例1と同様の方法で電池特性を測定した結果、放電容量は338mAh/g、容量ロスは21mAh/gであった。

## 【0035】

【比較例6】実施例1における500℃までの昇温速度を20℃/時間とする以外は実施例1と同様にして焼成まで行った。しかし焼成品は融着しており、負極材を得ることができなかった。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G046 EA02 EB02 EB06 EC06  
 5H029 AJ01 AL07 AM03 DJ16 HJ01  
 HJ14  
 5H050 AA02 AA07 BA17 CB08 DA09  
 EA10 FA17 FA18 GA02 GA05  
 GA22 HA01 HA14